

(43)Date of publication of application : 31.01.2002

D06M 15/53

(72)Inventor : HONNA HIROSHI

**SOLUTION:** This moisture-permeable water-proof fabric is obtained by directly laminating a polyether-ester-based elastomer PEEA in which  $\geq 70$  wt.% polyalkylene glycol residue is polytetramethylene glycol residue on to the surface of a base fabric composed of a fiber material and further laminating a polyether-ester-based elastomer PEEB containing 5-25 wt.% polyethylene glycol residue thereon, and sum of thickness of coat layers each composed of PEEA and PEEB is within the range of 5-50  $\mu\text{m}$  and a ratio of coat layer composed of PEEA to total coat layers is 5-70 wt.%.

[Date of extinction of right]

2003/11/20

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-30574

(P2002-30574A)

(43) 公開日 平成14年1月31日 (2002.1.31)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テマコート\* (参考)

D 0 6 M 15/53

D 0 6 M 15/53

4 L 0 3 3

審査請求 有 請求項の数11 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2000-217434(P2000-217434)

(22) 出願日 平成12年7月18日 (2000.7.18)

(71) 出願人 000003001

帝人株式会社

大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

(72) 発明者 本名 浩

大阪府茨木市耳原3丁目4番1号 帝人株式会社大阪研究センター内

(74) 代理人 100077263

弁理士 前田 純博

Fターム(参考) 4L033 AB01 AB04 AC07 CA48 CA70

(54) 【発明の名称】 透湿防水布帛およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 ポリエーテルエステル系エラストマーのみが基布に積層された、柔軟でかつ十分な透湿性を有しながらも、水による洗濯後も高度の耐水圧を有する透湿防水布帛およびその製造方法を提供することにある。

【解決手段】 繊維材料からなる基布の表面に、ポリアルキレングリコール残基の70重量%以上がポリテトラメチレングリコール残基であるポリエーテルエステル系エラストマーPEEAが直接積層され、さらにその上にポリエチレングリコール残基を5~25重量%含んでいるポリエーテルエステル系エラストマーPEEBが積層されており、PEEAとPEEBとのコート層の厚みの合計が5~50μmの範囲で、かつ全コート層中に占めるPEEAのコート層の割合が5~70重量%の範囲にある透湿防水布帛。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 繊維材料からなる基布に、ポリアルキレングリコール残基(PAG)、アルキレングリコール残基(AG)およびジカルボン酸残基(DC)からなるポリエーテルエステル系エラストマー(PEE)が積層された透湿防水布帛において、PEEが2種のPEE(PEEAとPEEB)からなり、基布へのそれらPEEの積層状態が、基布の表面に直接PEEAからなるコート層を配置し、該PEEAコート層のさらに上にPEEBからなるコート層を配置した状態であって、かつ、PEEAとPEEBとが下記(a)～(d)の要件を同時に具備することを特徴とする透湿防水布帛。

(a) PEEAを構成するPAGが、ポリテトラメチレングリコール残基を、PAGの重量を基準として、少なくとも70重量%含んでいること；

(b) PEEBが、ポリエチレングリコール残基を、PEEBの重量を基準として、5～25重量%含んでいること；

(c) PEEAとPEEBとのコート層の厚みの合計が、5～50 $\mu$ mの範囲にあること；および

(d) PEEAとPEEBとを併せた全コート層中に占めるPEEAのコート層の割合が、重量を基準として、5～70重量%の範囲にあること。

【請求項2】 PEEAおよびPEEBに含まれるDCが、テレフタル酸残基、イソフタル酸残基、ナフタレン-2,6-ジカルボン酸残基からなる群より選ばれた少なくとも1種である請求項1記載の透湿防水布帛。

【請求項3】 PEEAおよびPEEBに含まれるPAGの数平均分子量がそれぞれ600～8000の範囲にある請求項1記載の透湿防水布帛。

【請求項4】 PEEAおよびPEEBに含まれるPAGと、AGおよびDCとの重量比(PAG/(AG+DC))が、それぞれ30/70～70/30の範囲にある請求項1記載の透湿防水布帛。

【請求項5】 PEEAおよびPEEBの固有粘度(IV)が、0.8～1.4の範囲である請求項1記載の透湿防水布帛。

【請求項6】 PEEBに含まれるAGが、エチレングリコール残基とテトラメチレングリコール残基とを含んでいて、かつ、モル数を基準として、前者を少なくとも30モル%含んでいる請求項1記載の透湿防水布帛。

【請求項7】 PEEBから形成されたフィルムの40℃水、30分間処理による面積膨潤率が、5%未満である請求項1～6のいずれか1項に記載の透湿防水布帛。

【請求項8】 PEEAに含まれるAGが、モル数を基準として、テトラメチレングリコール残基を少なくとも80モル%含んでいる請求項1記載の透湿防水布帛。

【請求項9】 透湿防水布帛の初期の耐水圧が50kPa以上であり、かつ洗濯10回後の耐水圧が、初期の耐

水圧の50%以上である請求項1～8のいずれか1項に記載の透湿防水布帛。

【請求項10】 透湿防水布帛の透湿度が3000g/m<sup>2</sup>・24h以上である請求項1～9のいずれか1項に記載の透湿防水布帛。

【請求項11】 有機溶剤に、AG、DC、およびポリテトラメチレングリコール残基を重量基準で少なくとも70重量%含んだPAGから構成されたポリエーテルエステル系エラストマー(PEEA)を、重量を基準として、2～30重量%溶解させた溶液を準備し、該溶液を繊維材料からなる基布の表面に、乾燥後のPEEA目付が0.5～10g/m<sup>2</sup>の量となるようにコートした後、該溶剤を除去して基布の表面に直接PEEAコート層を形成する工程と、

有機溶剤に、PAG、AGおよびDCからなるポリエーテルエステル系エラストマー(PEEB)であり、かつPAGの一成分であるポリエチレングリコール残基を重量基準で5～25重量%含んだPEEBを、重量を基準として、2～30重量%溶解させた溶液を準備し、該溶液をPEEAコート層の基布との積層界面とは反対側の表面に乾燥後のPEEB目付が5～30g/m<sup>2</sup>の量となるようにコートした後、該溶剤を除去してPEEAコート層のさらに上にPEEBコート層を形成する工程とを含むことを特徴とする透湿防水布帛の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、布帛表面に熱可塑性ポリエーテルエステル系エラストマーからなるコーティング層が形成された、透湿防水布帛に関する。さらに詳しくは、透湿性に優れ、かつ洗濯処理後においても耐水圧性が優れた透湿防水布帛、およびその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】透湿防水布帛は、例えば衣料用に用いる場合、身体からの発汗による水蒸気を衣服外へ放出する機能(透湿性)と、雨が衣服内に入ることを防ぐ機能(防水性)との両立が必要とされる。そして、これらの機能を両立させる手段としては繊維からなる基布の片面に、ポリテトラフルオロエチレンまたはポリウレタン系エラストマーからなるフィルムをラミネートする方法、または、ポリウレタン系エラストマーをコーティングする方法が採用されてきた。しかしながら、これらの防水布帛は、廃棄時などに燃焼させた場合、人体に対して毒性を持ったガスが発生するなどの環境問題を有していた。そのため、基布にラミネートまたはコーティングするポリマー材料として、透湿性と防水性とを両立しながら、環境への問題がないものが切望されてきた。

【0003】そして、ポリエーテルエステル系エラストマー(PEE)は、優れた耐熱性および機械特性を有し、そのフィルムは適度な弾性を有することから風合い

面でも優れており、しかも、燃焼時に有毒なガスが発生しないことから、前記のポリテトラフルオロエチレンおよびポリウレタン系エラストマーの代替品として有望視されている。

【0004】このようなPEEを用いた透湿防水布帛としては、長鎖エステルを構成するポリアルキレングリコール(PAG)の少なくとも70重量%以上が、分子鎖内部の炭素と酸素の原子数の比が2.0~2.4であるPEEをフィルム状にしたものを、基布の表面にラミネートしたものが米国特許第4493870号公報に開示されている。しかしながら、このものは初期の透湿性および防水性は優れているものの、一般家庭で行われる水による洗濯を行った場合には、フィルムが破損しやすく、防水性が大幅に低下するという問題があった。また、基布とPEEフィルムとを固定する接着剤として一般的に用いられるウレタン系樹脂を使用した場合には、焼却時に少量ながら有毒ガスが発生するため、基布とPEEフィルムとをどう一体化するかという問題があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来技術を鑑みなされたもので、その目的は、ポリエーテルエステル系エラストマーのみが基布に積層された、柔軟でかつ十分な透湿性を有しながらも、水による洗濯後も高度の耐水圧を有する透湿防水布帛およびその製造方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の透湿防水布帛は、繊維材料からなる基布に、ポリアルキレングリコール残基(PAG)、アルキレングリコール残基(AG)およびジカルボン酸残基(DC)からなるポリエーテルエステル系エラストマー(PEE)が積層された透湿防水布帛において、PEEが2種のPEE(PEEAとPEEB)からなり、基布へのそれらPEEの積層状態が、基布の表面に直接PEEAからなるコート層を配置し、該PEEAコート層のさらに上にPEEBからなるコート層を配置した状態であって、かつ、PEEAとPEEBとが下記(a)~(d)の要件を同時に具備することを特徴とする。

(a) PEEAを構成するPAGが、ポリテトラメチレングリコール残基を、PAGの重量を基準として、少なくとも70重量%含んでいること；

(b) PEEBが、ポリエチレングリコール残基を、PEEBの重量を基準として、5~25重量%含んでいること；

(c) PEEAとPEEBとのコート層の厚みの合計が、5~50 $\mu$ mの範囲にあること；および

(d) PEEAとPEEBとを併せた全コート層中に占めるPEEAのコート層の割合が、重量を基準として、5~70重量%の範囲にあること。

【0007】また、本発明の透湿防水布帛の製造方法は、有機溶剤に、AG、DC、およびポリテトラメチレングリコール残基を重量基準で少なくとも70重量%含んだPAGから構成されたポリエーテルエステル系エラストマー(PEEA)を、重量を基準として、2~30重量%溶解させた溶液を準備し、該溶液を繊維材料からなる基布の表面に、乾燥後のPEEA目付が0.5~10g/m<sup>2</sup>の量となるようにコートした後、該溶剤を除去して基布の表面に直接PEEAコート層を形成する工程と、有機溶剤に、PAG、AGおよびDCからなるポリエーテルエステル系エラストマー(PEEB)であり、かつPAGの一成分であるポリエチレングリコール残基を重量基準で5~25重量%含んだPEEBを、重量を基準として、2~30重量%溶解させた溶液を準備し、該溶液をPEEAコート層の基布との積層界面とは反対側の表面に乾燥後のPEEB目付が5~30g/m<sup>2</sup>の量となるようにコートした後、該溶剤を除去してPEEAコート層のさらに上にPEEBコート層を形成する工程とを含むことを特徴とする。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の透湿防水布帛は、環境に対する問題が少ないポリエーテルポリエステル系エラストマー(PEE)のみを繊維からなる基布の表面に積層したものであり、従来の積層品ではなし得なかった、初期および水による洗濯後の両方において、高度の透湿性と耐水圧とを兼備させたものである。具体的には、要求特性の異なる2種のPEE、すなわち皮膜形成性に優れたPEE(PEEA)を第1番目の層として、基布の表面に直接積層し、該PEEAコート層のさらに上に透湿性と耐洗濯性に優れたPEE(PEEB)を積層することで、耐洗濯後の透湿性、耐水圧とともに満足させたものである。仮に、PEEAのみでは透湿性等が達成できず、逆にPEEBのみでは使用時や洗濯時に積層部分の接着がはがれ、PEE層が破損してしまう。なお、本発明でいうPEEとは、ポリアルキレングリコール残基(PAG)、アルキレングリコール残基(AG)およびジカルボン酸残基(DC)からなるものを意味し、また、該PEEAコート層のさらに上とは、PEEAコート層の基布との積層界面とは反対の表面を意味する。

【0009】一般に、コート層全体の厚みは、十分な耐水圧を確保することから5 $\mu$ m以上必要であり、他方得られた透湿防水布帛の風合いを損なわないためには、50 $\mu$ m以下である必要があり、さらには10~30 $\mu$ mが好ましい。このようなコート層の厚みが限られた状況下においては、PEEAのようなコート量当たりの透湿性が低いコート層のみではコート量当たりの透湿性が高い透湿防水布帛は得られない。すなわち、本発明では皮膜形成において問題にならない範囲でPEEAのコート量を減らしつつ、コート量当たりの透湿性と耐洗濯性と

に優れたPEEBを併用することで、コート量当たりの透湿性を高めたものである。したがって、高いコート量当たりの透湿性を確保するためには、コート層全体に占めるPEEAのコート量は低いほうが良く、重量比で高々70%まで、好ましくは40%までである。他方下限については、皮膜形成に問題が無ければ限定する必要は無いが、普通は5%、おおくとも10%もあれば十分である。なお、ここでいうコート層の厚みとは、基布表面に形成された全てのコート層の厚みであり、基布内部に浸透したPEEAの厚みは含まない。

【0010】以下、本発明の透湿防水布帛のコート層を形成するPEEAおよびPEEBの要件について述べる。本発明の透湿防水布帛におけるPEEAは、PAG、AGおよびDCからなるPEEであって、重量を基準として、該PAGの少なくとも70重量%が、より好ましくは90重量%以上が、さらに好ましくは95重量%以上がポリテトラメチレングリコールで占められたものである。ポリテトラメチレングリコールが70重量%未満では、PEEA自体が基布内部に過剰に浸透するためにコート層を形成しにくく、また出来上がった布帛も硬くなり過ぎる。また、PEEAの透湿性を向上させるためには、PAGの残りの成分の一部をポリエチレングリコールとしても良い。

【0011】また、PEEAはもともと後述するPEEBと組成が近似していることから親和性が高く、PEEAとPEEBとの界面の結合力は高いが、PEEAは基布とPEEBとの間で両者を担持する役割もあることから、さらに透湿防水布帛の変形の際に両者の変形の差を緩和し易い、すなわち、柔軟性の高いものが好ましい。PEEAの柔軟性を高める具体的な手段としては、PEEA中のAGにおいて、テトラメチレングリコールの占める割合を上げることなどがある。好ましいAG中に占めるテトラメチレングリコールの割合は、80~100モル%である。

【0012】PEEBは、PEEAと同様にPAG、AGおよびDCからなるPEEであって、PAGの一成分としてのポリエチレングリコールを、重量を基準として、PEEB全重量に対して5~25重量%、さらに好ましくは10~20重量%含んだものである。PEEB中のポリエチレングリコールが5重量%未満であると、十分な透湿性を得ることができない。また、25重量%より大きい場合には、水による洗濯時にPEEBコート層が破損するために洗濯後の耐水圧が低下する。また、PEEBを構成するPAGに占めるポリエチレングリコールの割合としては、重量基準で20~60重量%が好ましい。

【0013】また、PEEBが透湿防水布帛の厚み方向に対して最外層に配置される場合は、耐磨耗性の高いPEEBが好ましい。このようなPEEBとしては、PEEBを構成するAGが、エチレングリコールとテトラメ

チレングリコールとの混合物であって、該AG中に占めるエチレングリコールの割合が30モル%以上のものである。これは、該AG中に占めるエチレングリコールを少なくとも30モル%共存させることで十分な耐磨耗性が確保したのである。さらに好ましいAG中に占めるエチレングリコールとテトラメチレングリコールとのモル比は、30:70~50:50の範囲である。

【0014】次にPEEAおよびPEEBに共通の要件について以下に述べる。PEEAおよびPEEBを構成するジカルボン酸成分としては、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレン-2,6-ジカルボン酸、ナフタレン-2,7-ジカルボン酸、ジフェニル-4,4'-ジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸、3-スルホイソフタル酸ナトリウム等の芳香族ジカルボン酸、1,4-シクロヘキサジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸、コハク酸、シュウ酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカンジ酸、ダイマー酸等の脂肪族ジカルボン酸またはこれらのエステル形成性誘導体からなる群より選ばれた少なくとも1種が挙げられ、好ましくはテレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレン-2,6-ジカルボン酸またはこれらのエステル形成誘導体である。もちろん、このジカルボン酸の一部（通常、全ジカルボン酸成分を基準として30モル%以下）を、他のジカルボン酸やオキシカルボン酸成分に置換えてもよい。

【0015】PEEAおよびPEEBを構成するPAGとしては、前述の要件を満足していれば、ポリエチレングリコール残基、ポリ-1,2-プロピレングリコール残基、ポリ-1,3-プロピレングリコール残基、ポリテトラメチレングリコール残基、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとの共重合体の残基、エチレンオキシドとテトラヒドロフランとの共重合体の残基などが一部配されていてもよい。また、該PAGグリコールの数平均分子量については、600~8000、特に1000~5000の範囲が好ましい。数平均分子量が600未満であると、十分な機械的物性が得難く、8000を超えると、相分離が発生し易いことからPEEの調整が困難になる。

【0016】PEEAおよびPEEBを構成するAGとしては、前述の要件を満足していれば、エチレングリコール残基、プロピレングリコール残基、トリメチレングリコール残基またはテトラメチレングリコール残基などが一部配されていてもよい。

【0017】PEEAおよびPEEBを構成するPAGとAGおよびDCとの重量比（ $PAG/(AG+DC)$ ）は、30/70~70/30、特に40/60~60/40の範囲であることが好ましい。（AG+DC）が30重量%未満では、得られたPEEの融点が低くなり易く、他方70重量%を超えると、十分な柔軟性が発現し難い。

【0018】PEEAおよびPEEBの固有粘度（I

V)については、十分な皮膜形成性およびコート層の皮膜強度を維持するために、0.8~1.4の範囲にあるものが好ましい。なお、PEEAおよびPEEBの中には、各種安定剤、紫外線吸収剤等が必要に応じて配合されていてもよい。

【0019】さらに本発明に用いられるPEEBは、該PEEBから形成された厚さ15 $\mu$ mのフィルムを水温40℃にて30分間処理した後の面積膨潤率が、5%未満であることが好ましい。面積膨潤率が5%以上のフィルムの場合には、水による洗濯により耐水圧が低下する傾向にある。

【0020】本発明で用いる基布は、特に限定はされず、任意のものを採用することができる。例えば、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル系合成繊維、ナイロン6やナイロン66等のポリアミド系合成繊維、ポリアクリロニトリル系合成繊維、ポリビニル系合成繊維、トリアセテート等の半合成繊維あるいはポリエチレンテレフタレート/木綿、ナイロン6/木綿等の混合繊維からなる織物、編物、不織布等が挙げられ、これらの表面にコート層を配置すれば良い。なお、基布の表面とは、基布の片側面または両側面の一部または全部である。

【0021】ところで、本発明の透湿防水布帛は、基布と第一番目のPEEAからなるコート層とが基布中へのPEEの浸透を抑制するために直接結合している必要があるが、第一番目のPEEAからなるコート層と第二番目のPEEBからなるコート層との間には、前述のPEEAおよびPEEBとポリマー組成が異なる第三のPEEからなる中間のコート層を少量なら介在させても良い。また、第二段目のPEEBからなるコート層の上、すなわち外表面側に、PEEBとポリマー組成が異なる他のポリマー材料からなる最外表面のコート層も少量なら配置しても良い。なお、中間に介在する第三のPEEとしては、PEEAとPEEBとの中間の性質を持つものが好ましく、例えば、PEE中のPAGがポリエチレングリコールとポリテトラメチレングリコールの混合物であって、両者の重量比が1:99~20:80のものが挙げられる。また、最外表面に配置するPEEBとポリマー組成が異なる他のポリマー材料としては、例えば、フッ素系樹脂などの撥水樹脂、シリコン樹脂、前述の第三のPEEまたはPEEAなどが挙げられ、透湿防水布帛に撥水性などの機能を付加できることから、フッ素系樹脂などの撥水樹脂やシリコン樹脂が好ましい。そして、これら中間のコート層および最外表面のコート層の全コート層中に占める割合は、透湿性を確保する観点から低いほうが好ましく、それぞれせいぜい20%までが好ましい。

【0022】さらに本発明の透湿防水布帛は、初期の耐水圧が50kPa以上であり、かつ洗濯10回後の耐水圧が、初期の耐水圧の50%以上、さらに好ましくは6

0%以上であることが好ましい。そしてもっとも好ましくは、洗濯10回後の耐水圧も、50kPa以上であることである。また、本発明の透湿防水布帛は、透湿度が3000g/m<sup>2</sup>・24h以上であることが好ましい。これらの特性値が下限未満の場合、蒸れなどが生じやすい。

【0023】次に、本発明の透湿防水布帛を製造する方法の一例として、もう一つの本発明である透湿防水布帛を製造する方法について、以下に述べる。本発明の透湿防水布帛は、PEEAおよびPEEBを溶解可能な溶剤で溶解した溶液を、基布表面上にコーティングした後、乾式法もしくは湿式法により溶剤を除去することで得られる。

【0024】PEEAおよびPEEBを溶解可能な溶剤としては、ジメチルホルムアミド、ジオキサン、1,3-ジオキソラン、トルエン、クロロホルム、塩化メチレンの1種もしくは2種以上の有機溶剤が挙げられるが、沸点が低く、毒性が少ないことから1,3-ジオキソランが好ましく、特に有機溶剤の重量を基準として、80重量%以上が1,3-ジオキソランであるものが好ましい。なお、PEEAまたはPEEBを、重量を基準として該溶剤に2~30重量%溶解させることが好ましく、特に40~65℃の温度で5~20重量%溶解させることが好ましい。

【0025】布帛表面にコーティングする方法としては、任意のコーティング法、例えばナイフコーター等を用いたコーティング法が採用され、まず布帛上にPEEAのコート層を作成し、次にPEEBのコート層を作成することにより、高い透湿性と耐水圧を有する均一なコート層が得られる。

【0026】コートする際に、PEEBを直接コーティングした場合には、十分な皮膜形成性がないため、PEEB自体が基布内部に過剰に浸透しやすい。そこで、皮膜形成性の優れたPEEAを第1段目のコート層として、基布の表面に直接コートした後、該PEEAコート層のさらに上に透湿性と耐洗濯性の優れたPEEBを第2段目のコート層としてコートすることで、コートする際のPEEの基布内部への浸透を抑制し、少ないコート量で厚く均一なコート層を形成する。すなわち、基布表面にPEEAからなる厚みの均一なコート層をまず形成することで、皮膜形成性の劣るPEEBでも均一なコート層が形成されるのである。なお、ここでいう“皮膜形成性の優れた”とは、基布とPEEとの界面の接着力確保に必要なPEEの浸透を除く、すなわち基布とPEEとの剥離が問題にならない範囲で、過剰に基布内部に浸透するPEEの量が極めて少ないことを意味する。

【0027】PEEAのコート量については、乾燥後の重量目付で0.5~20g/m<sup>2</sup>の範囲が好ましく、特に1~10g/m<sup>2</sup>の範囲が好ましい。PEEAの乾燥目付が0.5g/m<sup>2</sup>未満であると均一な薄膜を形成し

難く、したがって、PEEBも不均一になり易いので耐水圧が向上し難い。他方、乾燥目付が $20\text{ g/m}^2$ を越えると、十分な透湿性が得にくい。

【0028】またPEEBのコート量については、乾燥後の重量目付で $5\sim 30\text{ g/m}^2$ の範囲が好ましく、特に $10\sim 20\text{ g/m}^2$ の範囲が好ましい。PEEBの乾燥目付が $5\text{ g/m}^2$ 未満であると十分な耐水圧が得にくく、他方、乾燥目付が $30\text{ g/m}^2$ を越えると、得られた透湿防水布帛の風合いが硬くなり易く、また十分な透湿性も得難くなる。

【0029】なお、さらに付け加えれば、PEEAとPEEBとを併せた全コート層中に占めるPEEAのコート層の割合は、重量を基準として、 $5\sim 70$ 重量%、好ましくは $10\sim 40$ 重量%の範囲であり、PEEAとPEEBとを併せた全コート層の厚みの合計は、 $5\sim 50\text{ }\mu\text{m}$ 、好ましくは $10\sim 30\text{ }\mu\text{m}$ の範囲であることも必要である。

【0030】1, 3-ジオキソラン等の溶剤の除去については、 $70\sim 170^\circ\text{C}$ 、好ましくは $70\sim 150^\circ\text{C}$ での乾熱下で溶剤を除去する乾式法、PEEが不溶で、かつ溶剤が可溶性溶液、例えば温水等で1, 3-ジオキソラン等の溶剤を抽出した後、乾燥を行う湿式法などを採用すればよい。

【0031】さらに、本発明の透湿防水布帛の耐水圧をより向上させるには、本発明の透湿防水布帛にさらに撥水処理を施すことが好ましい。撥水処理をする時期は、PEEAおよびPEEBをコーティングする前後何れでもよいが、PEEAをコーティングする際に、PEEAを溶剤に溶解した溶液の布帛内部への浸透をさらに抑制できることから、PEEAおよびPEEBをコーティングする前に予め撥水処理を施した布帛を使用するのが特に好ましい。

【0032】このような撥水処理剤としては、パラフィン系撥水剤、ポリシロキサン系撥水処理剤およびフッ素系撥水処理剤など従来任意のものが採用でき、その処理方法も、パディング法およびスプレー法等、従来任意の方法で行えばよい。

【0033】このようにして得られた本発明の透湿防水布帛は、均一にPEEが被覆されており、水による洗濯後にも高い耐水圧と透湿性とを有する。さらに、本発明の透湿防水布帛のPEEBを構成するAG中に占めるエチレングリコールの割合を30モル%以上とした場合には、前述の高い耐水圧と透湿性に加えて、高い耐摩耗性をも有する。

【0034】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれにより制限されるものではない。実施例において、各物性値の測定は下記の方法により行い、また、実施例で使用したPEEは、下記の方法により作製した。なお、実施例中の「部」は、「重量部」を表わ

す。

【0035】(1) PEEの固有粘度(IV)  
フェノールとテトラクロロエタンとの混合溶剤(重量比 $=6:4$ )を用い、 $35^\circ\text{C}$ の温度条件下で固有粘度(IV)を測定した。

【0036】(2) 融点

示差走査型熱量計(TA instrument製 DSC29290)を用いて、窒素気流中 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で測定した。

【0037】(3) エチレングリコール/テトラメチレングリコール含有率

$90\text{ MHz}$  FT-NMR(日立製作所製 R1900)を用いて定量した。

【0038】(4) 透湿度試験

JIS L-1099法のA-1法(塩化カルシウム法)に準拠して行い、24時間当たりに換算して、単位 $\text{g/m}^2 \cdot 24\text{ h}$ であらわした。

【0039】(5) 耐水圧試験

JIS L-1092法のB法(高水圧法)中の静水圧法に準拠して行った。

【0040】(6) 洗濯10回後の耐水圧(L10耐水圧)

JIS L 0217の付表1番号103に規定されている洗濯操作を1サイクル(1回)とし、これに従って10サイクル(10回)の洗濯(L10)を繰返し行い、その後(5)の耐水圧試験を行った。

【0041】(7) 摩擦試験

摩擦試験機II形(JIS L-0849法)の摩擦子の先端に乾燥状態の摩擦用白綿布をかぶせ、試験片上の10cmの間を毎分30回の往復の速度で、100回往復摩擦を繰り返す。

【0042】試験後に樹脂層に破壊が見られなかったら耐摩耗性が「○」、実用上問題ない程度で若干樹脂層に破壊が見られたら耐摩耗性が「△」、実用上問題となるような破壊が樹脂層に見られたら耐摩耗性が「×」とする。なお、ここでいう実用上問題となる樹脂層の破壊とは、摩擦試験後に耐水圧が50%以下に低下するものを意味し、樹脂層に破壊が見られないとは、摩擦試験後に耐水圧が90%以上であるものを意味する。

【0043】(8) 面積膨潤率

PEEからなる、タテ $10\text{ cm} \times$ ヨコ $10\text{ cm} \times$ 厚さ $15\text{ }\mu\text{m}$ の大きさのフィルムを、 $40^\circ\text{C}$ の水に30分間浸漬処理し、以下の式により面積膨潤率を算出した。

膨潤率(%) = (浸漬後面積/浸漬前面積 - 1)  $\times 100$

【0044】(9) 参考例1(PEEB用PEEの作製)

テレフタル酸ジメチル(DMT)194部、エチレングリコール(EG)43.3部、テトラメチレングリコール(TMGE)72部、ポリエチレングリコール(PE



G) (平均分子量4000) 124部、及び触媒としてテトラブチルチタネート0.391部を蒸留装置を備えた反応容器に仕込み、この反応物を窒素ガス雰囲気下、220℃で反応缶中に生成するメタノールを系外に除去しながら210分間エステル交換させた。エステル交換反応終了後、このエステル交換反応物を攪拌装置、窒素導入口、減圧口及び蒸留装置を備えた240℃に加熱された反応容器に移し、反応混合物に熱安定剤としてスミライザーGS (住友化学工業(株)製) を0.31部添加し窒素置換した後、常圧で約10分、1995~2660Pa (15~20mmHg) で約30分、更に13.3Pa (0.1mmHg) で255℃まで昇温し重縮合反応を行ない、所定の溶融粘度に到達した後、酸化防止剤としてスミライザーGA-80 (住友化学工業(株)製) を0.62部添加して反応終了とし、常法によりチ

ップ化した。得られたPEEBの固有粘度(IV)は1.163、融点は176℃、EG/TMGのモル比は33/67であった。

【0045】また、PEEを構成するPAの一部をポリエチレングリコール(PEG)からポリテトラメチレングリコール(PTMG) (平均分子量2000) に表1のように置き換えた以外は、前記方法と同様にして、PEEを作成し、それぞれのPEEを5部、60℃に加熱された1,3-ジオキソラン95部に完全に溶解させた後、ガラス板上にキャストし、150℃の乾熱下で10分間乾燥および熱処理を行いPEEからなるフィルムを作製した。得られたフィルムの性能を表1に示す。

【0046】

【表1】

PEG/PTMG 重量比	PEG/全PEE 重量比 %	乾燥目付 g/m <sup>2</sup>	透湿度 g/m <sup>2</sup> ・24h	面積膨張率 %
100/ 0	35	20	6100	11.0
75/ 25	26	20	5100	7.0
50/ 50	17	20	4200	4.5
33/ 67	11	20	3600	1.3
25/ 75	9	20	3200	0.75
20/ 80	7	20	2400	0.45
10/ 90	3	20	2000	0.05
0/100	0	20	1500	0.00

【0047】(10) 参考例2 (PEEA用PEEの作製)

テレフタル酸ジメチル(DMT) 210部、イソフタル酸(IA) 63.6部、テトラメチレングリコール(TMG) 193.3部及びポリテトラメチレングリコール(PTMG) 199部を反応容器中に仕込んで、エステル交換反応を行いモノマーを得た。その後昇温減圧しつつ重縮合反応を行ってPEEを得た。なお、イソフタル酸はスラリー状のものを、PTMGは数平均分子量2000のものをを用いた。このPEEの固有粘度(IV)は1.0で、融点は170℃であった。

【0048】[実施例1~4、比較例1~4] ポリエステル布帛に撥水处理剤(フッ素系撥水处理剤LS-317、明成化学株式会社製) が基布重量に対して1.0wt%となるように処理した、耐水圧が5.88kPa (600mmH<sub>2</sub>O) で透湿度が9000g/m<sup>2</sup>・24hの基布を準備した。

【0049】そして、前記参考例2により得られたPE

E (PEEA) 10部を、60℃に加熱された1,3-ジオキソラン90部に完全に溶解させ、ナイフコーターにより、該基布上に、乾燥後の目付が5g/m<sup>2</sup>になるようにクリアランスを調整してコートした後、130℃の乾熱下で1分間熱処理を行い、第1段目のコート層を形成した。続いて、前記参考例1により得られたPEEB7部を、60℃に加熱された1,3-ジオキソラン93部に完全に溶解させ、乾燥後の目付が15g/m<sup>2</sup>になるようにコーティングした後、150℃乾熱下で3分間熱処理を行い、第2段目のコート層を形成した。

【0050】それぞれの実施例および比較例に使用したPEEBにおける、重量を基準としたPEGの含有量は、表2に示した。得られた透湿防水布帛の、透湿性、耐水圧性および洗濯10回後の耐水圧の性能を表2に併せて示した。

【0051】

【表2】



	PEG/PEEB 重量比 %	全コート層厚み $\mu\text{m}$	透湿度 $\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{h}$	耐水圧 $\text{kPa}$	L10後耐水圧 $\text{kPa}$
比較例1	35	15	6500	118	25
比較例2	26	15	5000	107	35
実施例1	17	16	4000	88	59
実施例2	11	15	3400	83	62
実施例3	9	15	3200	84	71
実施例4	7	15	2700	99	76
比較例3	3	15	2300	118	86
比較例4	0	15	1300	119	88

【0052】[実施例5および比較例5]第1段目のPEEAコート層を構成する参考例2のPEEに含まれるPAG中のPEGとPTMGとの重量比を、表3に示すように変更した以外は、実施例1と同様にして透湿防水布帛を作成した。得られた透湿防水布帛の性能を表3に示す。

【0053】[比較例6]第1段目のPEEAコート層を形成しなかった以外は実施例1と同様にして透湿防水布帛を作成した。得られた透湿防水布帛の性能を表3に示す。

【0054】  
【表3】

	PEG/PTMG (PEEA中)重量比	PEEA乾燥目付 $\text{g}/\text{m}^2$	全コート層厚み $\mu\text{m}$	透湿度 $\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{h}$	耐水圧 $\text{kPa}$
実施例1	0/100	5	16	4000	88
実施例5	13/87	5	15	4000	78
比較例5	76/24	5	12	4500	25
比較例6	—	—	10	4100	20

【0055】[実施例6および比較例7、8]参考例1のPEEに含まれるAG中のエチレングリコール(EG)とテトラメチレングリコール(TMG)とのモル比を表4の通りに変更した以外は、実施例1と同様にし

て、透湿防水布帛を作製した。得られた透湿防水布帛の性能を表4に示す。

【0056】  
【表4】

	EG/TMG (PEEB中)モル比	全コート層厚み $\mu\text{m}$	摩耗性
実施例1	33/67	16	○
実施例6	50/50	15	○
比較例7	28/72	15	△
比較例8	0/100	15	×

【0057】

【発明の効果】本発明の透湿防水布帛は、ポリエーテルエステル系エラストマーのみが基布に積層されているため、廃棄時に焼却処理することが容易である。また、柔軟でかつ十分な透湿性を有しながらも、水による洗濯後も高度の耐水圧を有するので、家庭での洗濯が可能な

優れた透湿防水布帛である。また、本発明の製造方法によれば、あらかじめ皮膜形成性の優れたPEEAにより厚さの均一なコート層を形成した後、透湿性の優れたPEEBをコーティングするため、皮膜形成性の劣るPEEBでも均一に布帛表面を被覆することができる。